

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-238129

(43)Date of publication of application : 04.10.1988

(51)Int.Cl.

C08G 65/40

(21)Application number : 62-070282

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 26.03.1987

(72)Inventor : YAMAGUCHI KEISABURO

TANABE YOSHIMITSU

URAGAMI TATSUNOBU

SHIMIZU YOSHIKI

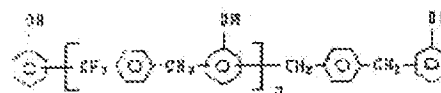
YAMAGUCHI TERUHIRO

(54) PHENOL ARALKYL RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled resin outstanding in heat, water, oxidation and impact resistances, etc., usable as a raw material or curing agent for epoxy resin, suitable for casting and lamination, by reaction between a dialkoxy-xylene and phenol.

CONSTITUTION: A mixture of (A) 1mol. of an α,α' -dialkoxy-p-xylene and (B) 4W20mol. of phenol is incorporated in e.g. 0.01W5wt.% based on the total amount of the components A plus B, of an acid catalyst (e.g., hydrochloric acid, sulfuric acid) followed by reaction pref. at 110W240°C to trap out of the system the alcohol generated and furthermore, if needed, removing the residual small quantity of alcohol in the system using nitrogen, and then distilling the unreacted phenol off under a vacuum, thus obtaining the objective resin of formula (n is 0W5).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-238129

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月4日

C 08 G 65/40

NQW

7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 フェノールアラルキル樹脂およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-70282

⑰ 出 願 昭62(1987)3月26日

⑱ 発 明 者 山 口 桂 三 郎 神奈川県川崎市高津区上作延600-1

⑲ 発 明 者 田 辺 良 満 神奈川県横浜市栄区飯島町2070

⑳ 発 明 者 浦 上 達 宜 神奈川県横浜市保土ヶ谷区新井町350 千丸台団地2212

㉑ 発 明 者 清 水 敬 朗 神奈川県横浜市磯子区汐見台3-5-3503-313

㉒ 発 明 者 山 口 彰 宏 神奈川県鎌倉市材木座1-13-24

㉓ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉔ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

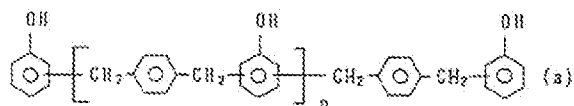
明 細 書

1. 発明の名称

フェノールアラルキル樹脂およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

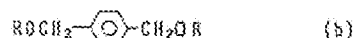
1) 一般式(a)



(但し、式中のnは0～5の整数を示し、n=0を50モル%以上含む。)

で表わされるフェノールアラルキル樹脂。

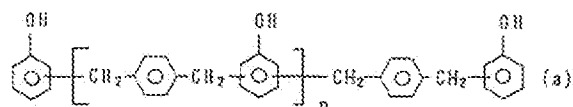
2) 一般式(b)



(但し、式中のRは炭素数が4以下の低級アルキル基を示す。)

で表わされるα, α'-ジアルコキシ-p-キシレンに4モル比以上のフェノールを反応させて得られた反応生成物から未反応のフェノールを回収することを特徴とする。

一般式(a)



(但し、式中のnは0～5の整数を示し、n=0を50モル%以上含む。)

で表わされるフェノールアラルキル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な低分子量フェノールアラルキル樹脂およびその製造方法に関する。

このフェノールアラルキル樹脂は、エポキシ樹脂の原料または他のエポキシ化合物に対する硬化剤等に用いることができる。このフェノールアラルキル樹脂を用いた硬化物は、耐熱性、機械的特性、作業性に優れ、注形用、積層用、塗料用、半導体封止用等の多方面に利用可能である。

(従来の技術)

フェノール系化合物をエポキシ樹脂またはその硬化剤として、耐熱性複合材用マトリックス樹脂

や耐熱性接着剤などに利用することは、近年ますます多種多様になり工業的に重要になってきており、それに伴い高度な性能を付加させることが要求されてきている。

例えば、複合材用、接着剤用等は外部応力として、応力集中等の瞬間的な衝撃に耐えることが要求されている。このため、理想的にはゴムのように弾性変形することが重要な要素として注目されている。このような弾性変形を判断する基準としては、特にマトリックス樹脂の破断時の伸びが重要である。マトリックス樹脂の伸びが大きい程、複合材等で要求されるガラス繊維やカーボン繊維等の補強剤の欠点を補うことができる。すなわち、複合材全体として強度向上になる。

また、このような複合材や接着剤は湿式で合浸成形されることが一般的であり、エポキシ樹脂が常温で液状であれば、本来不要な有機溶剤の使用や加熱熔融状態での作業が必要でなく、この結果としては使用量の減少や作業性の向上になる。

更に、これらマトリックス樹脂においては長期

間の保存安定性も重要であり、空気中の酸素による劣化が小さいことも要求されている。この耐酸化性は主に樹脂の構造に由来するもので、フェノールノボラック樹脂構造ではこの問題は解決し得ない。

最近、これら求められている要素のうち、耐熱性ととも機械的特性、耐酸化性、耐湿性等の改良を目的としたフェノールアララルキル樹脂のエポキシ化物（特公昭47-13782、特開昭58-112813）および他のエポキシ化合物に対する硬化剤としてのフェノールアララルキル樹脂の使用（特開昭59-1015018）が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述のような用途に利用する従来のフェノールアララルキル樹脂は、いずれもフェノールとアララルキルエーテルを実質的に未反応物が残らないように縮合反応させた組成物から成る。

このため、2官能のアララルキルエーテル1モルに対して用いられるフェノールの量は、1.3～3モルの範囲に限定されている。

問題点を解決できるような低分子のフェノールアララルキル樹脂組成物でないことは明らかである。

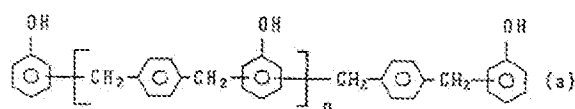
本発明は上記問題点を鑑み成されたものであり、その目的は耐熱性、耐水性、耐酸化性において十分な性能を示し、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、さらには作業性に優れた、耐熱性複合材用マトリックス樹脂、耐熱性接着剤等に供するに有用なエポキシ樹脂の原料またはその硬化剤として有用なフェノールアララルキル樹脂およびその製造方法をを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち本発明は、

一般式(a)



（但し、式中の n は 0～5 の整数を示し、 $n = 0$

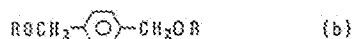
この範囲で得られる樹脂としては、例えばアルブライトウィルソン社製のザイロック225(商品名)、三井東圧化学社製のミレックスXレー225(商品名)等がある。

しかしながら、上述のようなフェノールのモル比範囲により得られるフェノールアララルキル樹脂は、分子量が数千～数万と大きく、軟化点も75～95℃と高いため、流動性や性能の点でまだ不満足である。このため、作業性の面で非能率的であるばかりでなく、固有の機械的特性、特に破断時の伸び率では複合材等で要求されるような水準に達していない。

例えば、特開昭59-1015018に記載の封止用樹脂組成物に用いるフェノールアララルキル樹脂は、その特許請求の範囲に「一般式(a)で表わされる $n = 1$ 以上のフェノールアララルキル樹脂を用いる。」としているにもかかわらず、その具体例としてはアルブライトウィルソン社製のザイロック225(商品名)のみしか用いていない。このザイロック225の詳細な組成は不明であるが、上記問

を50モル%以上含む。)。

で表わされるフェノールアラルキル樹脂、および一般式(b)



(但し、式中のRは炭素数が4以下の低級アルキル基を示す。)

で表わされる α 、 α' -ジアルコキシ-p-キシレンに4モル比以上のフェノールを反応させて得られた反応生成物から未反応のフェノールを回収することを特徴とする、一般式(a)で表わされるフェノールアラルキル樹脂の製造方法である。

本発明の方法で得られるフェノールアラルキル樹脂を原料としたエポキシ化物は、種々の硬化剤と組み合わせることによって良好な硬化物を与える。例えば、酸無水物(エビキュアYH-306、シエル化学製)を硬化剤として組み合せた場合、ビスフェノールAを骨格とするエポキシ樹脂に対し、引張強度、伸び率とも2倍以上の数値を示す。また特公昭47-13782に例示された範囲のモル比により得たフェノール-キシレン結合樹脂を骨格とす

一般式(a)で表わされるフェノールアラルキル樹脂を得るための方法の具体例を以下で述べる。

まず、一般式(b)で表わされる α 、 α' -ジアルコキシ-p-キシレン1モルに対して、フェノールを4モル以上、望ましくは5~20モル、さらに好ましくは6~18モルの範囲で加え、酸触媒の存在下でそのまま昇温して後述の温度で反応させる。反応が進行するにつれて生成するアルコールを系外にトラップする。必要によっては系内に残存する微量のアルコールを窒素により系外に除去する。反応終了後、当然のことながら未反応のフェノールが残存するが、これを真空下で留去させるか、または水蒸気蒸留によって留去させて得られる残渣の樹脂が本発明のフェノールアラルキル樹脂である。

このようなフェノールのモル比の範囲(4モル比以上)で得られるフェノールアラルキル樹脂の繰返し単位 $n=0$ の含有量は、実際には50~85モル%程度である。さらに詳しくは、フェノールのモル比が5の場合には $n=0$ の含有量は55モル

のもの(フェノール対 α 、 α' -ジアルコキシ-p-キシレンのモル比が1.9対1;軟化点73.5℃)と比較しても、引張強度、伸び率とも約1.5倍優れていることが認められる。

更に、本発明のフェノールアラルキル樹脂を原料としたエポキシ化物は、常温で油状であることも特徴として挙げられる。このため配合、塗布、含浸等の操作は極めて良好であり、均質な硬化生成物が得られることも特徴として挙げられる。

また、本発明のフェノールアラルキル樹脂を種々のエポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合でも、前記と同様の効果を示す。例えば、引張強度、伸び率などが、他の従来の硬化剤を用いた場合よりも向上する。

上述のような効果を得るためには、フェノールアラルキル樹脂の繰返し単位 n は5以下であり、かつ実質的に $n=0$ のものを主成分とすること、すなわち $n=0$ のものを50モル%以上含むことが必要である。

上記のような繰返し単位 n の範囲を有する一

%程度、10の場合には $n=0$ の含有量は75モル%程度、20の場合には $n=0$ の含有量は58モル%程度である。

なお、この反応においては、 α 、 α' -ジアルコキシ-p-キシレンにおいてアルキル基Rの炭素原子数が4以下であると反応が早く、また炭素原子数が4、すなわちブチル基においてtert-ブチル基は反応が遅い傾向にある。したがって、本発明で用いるものとしては、好ましくは、 α 、 α' -ジメトキシ-p-キシレン、 α 、 α' -ジエトキシ-p-キシレン、 α 、 α' -ジ-n-プロポキシ-p-キシレン、 α 、 α' -イソプロポキシ-p-キシレン、 α 、 α' -ジ-n-ブトキシ-p-キシレン、 α 、 α' -ジ-sec-ブトキシ-p-キシレン、 α 、 α' -ジイソブチル-p-キシレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

反応温度は110℃以上の温度であることが必要であり、115℃より低いと反応は極端に遅くなる。また反応時間を出来るだけ短縮するためには約130~240℃の温度範囲が望ましい。反応時間

は 1~20時間である。

酸触媒としては、無機または有機の酸、殊に鉱酸、例えば塩酸、リン酸、硫酸またはギ酸を、あるいは塩化亜鉛、塩化第二錫、塩化第二鉄のようなフリーデルクラフツ形触媒を、メタンスルホン酸またはパートルエンスルホン酸などの有機スルホン酸を単独で使用するかまたは併用してもよい。触媒の使用量は、フェノール、 α 、 α' -ジメトキシ-p-キシレンの全重量の約0.01~5重量%である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。

実施例 1

攪拌器、温度計、およびディーンスターク共沸蒸留トラップを装着した反応容器に α 、 α' -ジメトキシ-p-キシレン250g(1.5モル)、フェノール1411g(15モル)、およびパートルエンスルホン酸8.3gを装入し、その混合溶液を130~150℃に保ちながら攪拌を行った。

れ注型加工し、加工後の硬化樹脂の機械的性質を測定した。その結果を表-1に示す。

実施例 2

攪拌器、温度計、およびディーンスターク共沸蒸留トラップを装着した反応容器に α 、 α' -ジメトキシ-p-キシレン250g(1.5モル)、フェノール847g(9.0モル)、およびパートルエンスルホン酸1.1gを装入し、その混合溶液を130℃~150℃に保ちながら攪拌を続けた。反応中、生成するメタノールは順次トラップより系外へ除去した。

3時間でメタノールの発生が無くなり縮合が完了した。次に、未反応のフェノールを減圧蒸留し、一般式(a)の構造を持つ393gのフェノールアララルキル樹脂組成物を得た。

得られた樹脂の組成を、高速液体クロマトグラフィーで測定した結果、 $n=0$ が50.3、 $n=1$ が24.3、 $n=2$ が9.2、 $n=3$ が3.8、 $n\geq 4$ のものが12.4(モル%)であった。

また、この樹脂の軟化点(JIS-K-2548による)は45℃であった。

生成するメタノールを蒸留除去した。

2時間でメタノールの発生が無くなり、縮合が完了したところで未反応のフェノールを減圧蒸留除去し、一般式(a)の構造を持つ385gのフェノールアララルキル樹脂組成物を得た。

得られた樹脂の組成を、高速液体クロマトグラフィーで測定した結果、 $n=0$ が76.5、 $n=1$ が18.5、 $n=2$ が4.4、 $n\geq 3$ のものが0.5(モル%)であった。

また、この樹脂の軟化点(JIS-K-2548による)は37℃であった。

この樹脂のIR分析の結果を第1図に示す。

使用例 1

エポキシ樹脂(エポコート828、シエル化学製)の硬化剤として、実施例1で得られたフェノールアララルキル樹脂と、フェノールノボラック樹脂(BRG#5853、昭和高分子社製)をそれぞれ用い、促進剤として2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(TAP)を用い、表-1に示す条件で配合し、その混合物をそれぞれ

この樹脂393gとエビクロルヒドリン1100g(11.9モル)を混合し攪拌器、ディーンスターク共沸蒸留トラップおよび滴下ロートを装着した反応容器に装入した。

この混合物を攪拌しながら115~118℃に昇温したのち同温度で40%水酸化ナトリウム水溶液275gを4時間で滴下し、溜出した水は連続的に分離回収し、エビクロルヒドリンの相は反応器に戻した。滴下終了後、溜出水の除去により反応は終了する。

この後過剰のエビクロルヒドリンを減圧蒸留し、反応生成物をメチルイソブチルケトン(MIBK)1500gに溶解し、塩化ナトリウムおよび少過剰の水酸化ナトリウムを濾過した後、溶剤を減圧蒸留により留去し、黄色油状のエポキシ樹脂を465g得た。

エポキシ当量は227g/eq、粘度(東京計器製E型粘度計による)は、488g/cm²・sec(35℃)であった。

比較例 1

攪拌器、温度計、およびディーンスターク共沸蒸留トラップを装着した反応容器に α 、 α' -ジメトキシ-p-キシレン165g(1.0モル)、フェノール175g(1.9モル)、パラトルエンスルホン酸1.5gを装入し、その混合溶液を130℃～150℃に保ちながら攪拌を行った。

反応中生成するメタノールを蒸留除去した。

3時間でメタノールの発生が無くなり、縮合が完了すると一般式(a)の構造を持つフェノールアルキル樹脂組成物を280g得た。

得られた樹脂の平均分子量は2054であり、この平均分子量から推定すると平均重合度 \bar{n} は10である。また、軟化点(JIS、K-2548の環球法軟化点測定装置による)は、73.5℃であった。

この樹脂240gとエピクロルヒドリン694g(7.5モル)を混合し攪拌器、ディーンスターク共沸蒸留トラップおよび滴下ロートを装着した反応容器に装入した。

この混合物を攪拌しながら115～118℃に昇温したのち同温度で40%水酸化ナトリウム水溶液

155gを3時間で滴下し、留出した水は連続的に分溜回収し、エピクロルヒドリンの相は反応器に戻した。滴下終了後留出水の除去により反応は終了する。

この後過剰のエピクロルヒドリンを減圧蒸留し、反応生成物をメチルイソブチルケトン(MIBK)1500gに溶解し、塩化ナトリウムおよび少過剰の水酸化ナトリウムを濾過した後、溶剤を減圧蒸留により留去し、黄色固体状のエポキシ樹脂を275g得た。

エポキシ当量は274g/eq、軟化点(JIS、K-2548による環球法軟化点測定装置による)は、54℃であった。

使用例2

実施例2、比較例1によって得られたエポキシ樹脂、並びにビスフェノールAから導入されるエビコート828(シエル化学製)の各々に、硬化剤として酸無水物(エビキエアYH-308;シエル化学製)、促進剤として2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(TAP)を表-2に示す

条件で配合し、その混合物をそれぞれ注型加工し、加工後の硬化樹脂の機械的性質を測定した。その結果を表-2に示す。

表-1

エポキシ樹脂	種 類	エビコート828	←
	エポキシ当量 (g/eq)	184 ~ 194	←
	配 合	100	100
硬 化 剤	種 類	実 施 例 1	B R G # 5853
	配 合	84	55
	種 類	T A P (促進剤)	←
	配 合	1	1
硬 化 条 件 (℃/HR)		80/2 + 150/2	←
ゲル化時間 {at 150℃ (min, sec)}		2' 18"	2' 55"
熱変形温度 (℃)		119	126.5
密 度 (at 25℃) (g/cm ³)		1.206	1.214
煮沸時吸水率 (%)		0.55	0.54
曲 げ 強 度 (kgf/mm ²)		15.2	9.9
曲 げ 弾 性 率 (//)		368	321
引 張 強 度 (//)		13.5	9.9
引 張 弾 性 率 (//)		330	305
伸 び (%)		4.3	2.7

表-2

エポキシ樹脂	種 類	実 施 例 2	比 較 例 1	エビコート828
	エポキシ当量 (g/eq)	227	274	184 ~ 194
	配 合	100	100	100
硬 化 剤	種 類	エビキュア YH-306	←	←
	配 合	100	83	120
	種 類	T A P (促進剤)	←	←
	配 合	1	1	1
硬 化 条 件 (℃/HR)		80/3 + 120/6	←	←
ゲル化時間 {at 150℃ (min, sec)}		2' 42"	1' 28"	2' 49"
熱変形温度 (℃)		100 ~ 100.5	112 ~ 113	115 ~ 116
密 度 (at 25℃) (g/cm ³)		1.156	1.165	1.140
煮沸時吸水率 (%)		0.52	0.49	0.45
曲 げ 強 度 (kgf/mm ²)		13.8	11.9	9.5
曲 げ 弾 性 率 (//)		352	356	311
引 張 強 度 (//)		7.73	5.66	4.36
伸 び (%)		3.1	1.9	1.53

(表-1、2の注)

- ・配合………重量比。
- ・ゲル化時間……JIS,K-6810による。
- ・熱変形温度……JIS,K-7207による。
- ・煮沸時吸水率……煮沸 100℃ / 2時間。
- ・曲げ強度………JIS,K-7203による。
- ・引張強度………JIS,K-7113による。

(発明の効果)

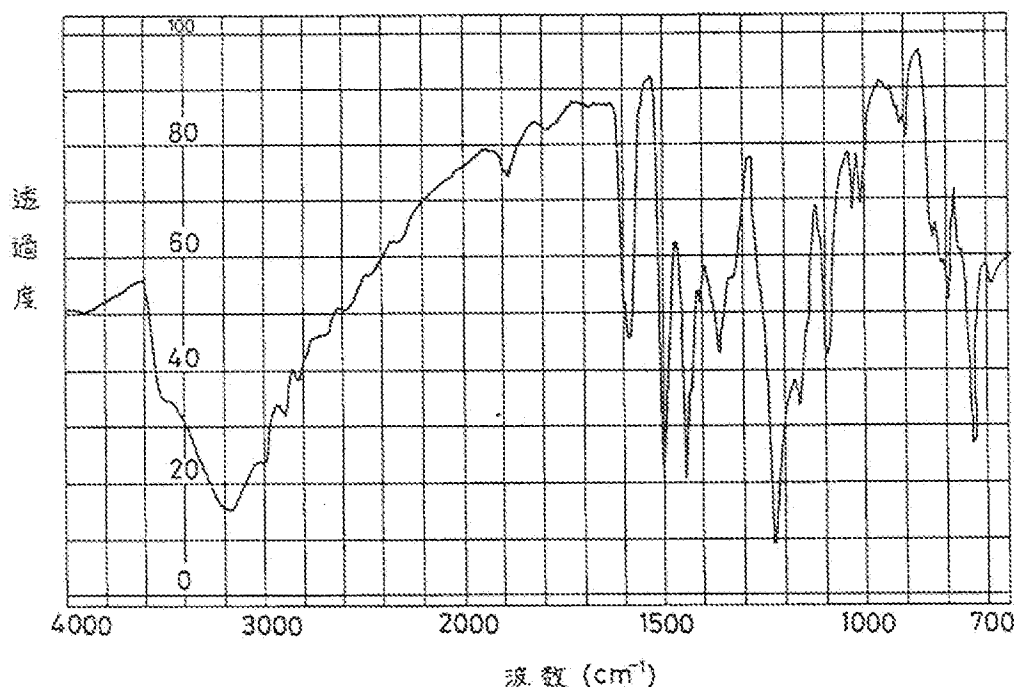
以上説明してきたように、本発明のフェノールアラルキル樹脂は、簡単な製造方法により安価に製造される。また、このフェノールアラルキル樹脂を原料としたエポキシ樹脂は、常温において液体であるため作業性に優れ、またその硬化物、およびこのフェノールアラルキル樹脂を通常のエポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合の硬化物は、耐熱性、耐水性、耐酸化性において十分な性能を示し、さらには耐衝撃性などの機械的特性が優れるので、各種用途への展開が期待でき、特に従来から上記のような性能が要望されていた電子材料分野への展開が有望視される。

1. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1のフェノールアラルキル樹脂のIR分析結果を示す図である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 若 林 忠



第 1 図